

1011012004/000137

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



17 AUG 2004

REC'D 27 AUG 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 34 703.8

Anmeldetag: 30. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart/DE

Bezeichnung: Ventilsitzringe aus Co oder Co/Mo-Basislegierungen
und deren Herstellung

IPC: F 01 L 3/22

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 6. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

DaimlerChrysler AG

Zimmermann-Chopin

29.07.2003

Ventilsitzringe aus Co oder Co/Mo-Basislegierungen und deren
Herstellung

Die Erfindung betrifft Zylinderköpfe für Brennkraftmaschinen mit metallischem Ventilsitzring, aus einer lichtbogendrahtgespritzten Co/Mo-Basislegierung, sowie ein Lichtbogendrahtspritzverfahren mit einem oder mehreren metallischen Fülldrähten.

5 Zylinderköpfe werden in lokalen Bereichen, insbesondere an den Ventilsitzen, an die Grenze ihrer thermischen oder 10 mechanischen Belastbarkeit beansprucht. Dies hat zur Folge, dass ein lokales Versagen eintreten kann, welches beispielsweise durch Risse und/oder tribologischen Verschleiß erkennbar wird.

15 Insbesondere im Einsatzgebiet von Zylinderköpfen im Zusammenhang mit Leicht- oder Schwermetall-Konstruktionen werden für stark beanspruchte Bereiche eingepresste Ventilsitzringe aus belastbarem Material formschlüssig eingebracht. Für diese Ventilsitzringe sind insbesondere Co und Co/Mo- 20 Basislegierungen von großem Interesse. Diese Legierungen zeichnen sich durch partiell ausgesprochen hohe Härte und sehr hohe Verschleißfestigkeit aus. So findet sich eines der Anwendungsfelder dieser Legierungen auch in der Panzerungstechnik. Sehr nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist die 25 Notwendigkeit die Ventilsitzringe einzeln zu fertigen und einzupassen. Insbesondere für die sehr festen Co/Mo-Basislegierungen sind sehr aufwändige Verfahrensschritte notwendig, um zu den erforderlichen Präzisionsbauteilen zu gelangen.

Zur Reduzierung dieser Verfahrensschritte ist beispielsweise in der US 4661371 ein Verfahren offenbart, bei dem auf die speziell vorbereitete Kontaktfläche zwischen Ventil und Ventilsitz eine Schutzschicht aufgebracht wird. Dies geschieht

5 durch thermisches Spritzen einer Pulvermischung aus Keramik- und Metallpartikeln, wobei die gebildete Schicht einen Gradienten der Zusammensetzung aufweist, wodurch eine quasi keramische Deckschicht gebildet wird. Die gebildeten Schichten weisen noch keine optimalen Werkstoffeigenschaften auf.

10

Aus der DE 100 41 974 A1 ist ein Verfahren zur Abscheidung von Schutzschichten bekannt, bei dem als Pulverpartikel eine Pulvermischung aus mindestens drei Pulverkomponenten verwendet wird. Eine erste Pulverkomponente besteht aus einer Fe, Co, oder Ni-Basislegierung, eine zweite Pulverkomponente wird bevorzugt durch Mo oder Refraktärmetall-Sulfid gebildet und eine dritte Pulverkomponente umfasst bevorzugt Cu, Al oder Ag. Für das ausgeführte Verfahren, bzw. die hiermit gebildete Schicht, ist es wesentlich, dass die einzelnen Pulverkomponenten nicht miteinander aufschmelzen und keine Legierungen aus den unterschiedlichen Pulverkomponenten gebildet werden. Nur hierdurch können die einzelnen Funktionseigenschaften (Härte, Schmierung und Wärmeleitung) der eingesetzten Komponenten auch in der Schicht erhalten bleiben. Die Pulver werden beispielsweise durch ein HVOF-Verfahren oder durch Gas- kompaktierung abgeschieden. Im Bereich höchster Beanspruchungen erweist sich die Härte der Schichten zum Teil als ungenügend.

30 Es ist daher Aufgabe der Erfindung, metallische Ventilsitzringe hoher Härte und Verschleißfestigkeit bereitzustellen, die durch ein einfaches Verfahren direkt auf den Zylinderkopf aufbringbar sind, sowie Verfahren aufzuzeigen, die metallische Ventilsitzringe als homogene Legierung auf den Grund- werkstoff abzuscheiden.

35

Die Aufgabe wird gelöst durch Ventilsitzringe die durch thermisch gespritzte Schichten aus einer Co oder Co/Mo-Basislegierung mit der Summe aus Co- und Mo-Gehalt bei über 50 Gew% und einem Fe-Gehalt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew% gebildet sind, und einem Lichtbogendrahtspritzverfahren mit einem oder mehreren metallischen Fülldrähten, deren Mantel den wesentlichen Anteil des abzuscheidenden Co enthält.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen die Ventilsitzringe aus den sehr harten und verschleißbeständigen Co und/oder Co/Mo-Basislegierungen zu fertigen, wobei die Ventilsitzringe nicht in bekannter Weise einzeln zu fertigen und in die Zylinderköpfe einzupassen sind, sondern vielmehr direkt auf den Grundwerkstoff des Zylinderkopfes abgeschieden werden. Als Abscheideverfahren wird das Lichtbogendrahtspritzen (LDS) angewendet, wobei als Ausgangsmaterial nicht die Legierung, sondern deren Komponenten eingesetzt werden, die während des Abscheidevorganges die gewünschte Legierung bilden.

Zu den erfindungsgemäß als abgeschiedene Ventilsitzringe besonders geeigneten Legierungen zählen die Co- oder Co/Mo-Basislegierung bei denen die Innere aus Co und/oder (Co+Mo) über 65 Gew% liegt. Unter den Co/Mo-Basislegierungen sind dabei diejenigen Zusammensetzungen zu verstehen, die neben dem Co einen Mo-Gehalt im Bereich von jeweils 20 bis 40 Gew% aufweisen und unter den Co-Basislegierungen diejenigen die neben dem Co auch einen Mo-Anteil unterhalb 10 Gew% aufweisen können.

Als weitere typische Legierungsbestandteile enthalten die Legierungen mindestens ein Element aus der Gruppe Cr, W, Ni, Fe, Si, Mn in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew%. Des weiteren können die für die entsprechenden Metalle üblichen Verunreinigungen in Spuren vorliegen.

Der Gehalt an Metalloxiden oder Metallnitriden in den erfindungsgemäß abgeschiedenen Ventilsitzringen liegt unterhalb

2 Vol%. Bevorzugt liegt der Sauerstoffgehalt der Legierungen unterhalb 1 Gew%.

Die nominale Zusammensetzung (Gew%) besonders bevorzugter Co-
5 Basislegierung ist wie folgt:

C: 0,1 bis 3%

Cr: 5 bis 30%

W: 0 bis 20%

Ni: 1 bis 25%

10 Fe: 0,1 bis 5%

Si: 0 bis 4%

Mo: 0,5 bis 3%

Mn: 0 bis 1%

Co: Rest; aber mindestens 50 %

15

Die nominale Zusammensetzung (Gew%) besonders bevorzugter Co/Mo-Basislegierung ist wie folgt:

C: 0,05 bis 1%

Cr: 5 bis 30%

20 W: 0 bis 20%

Ni: 0 bis 10%

Fe: 0,1 bis 4%

Si: 0 bis 4%

Mn: 0 bis 1%

25 Mo: 5 bis 35%

Co: Rest, aber mindestens 45 % ..

Zu den besonders bevorzugten Legierungszusammensetzungen gehören insbesondere die als Tribaloy®, Stellite® oder Colmonoy® bekannten Legierungen.

Weitere bevorzugte Ausführungsform der Legierungszusammensetzung umfassen neben Co, 7 bis 15 Gew% Cr, 20 bis 30 Gew% Mo und 1 bis 4 Gew% Si 35 oder 25 bis 32 Gew% Cr, 2 bis 2,5 Gew% C, 1 bis 4 Gew% Ni und 10 bis 15 Gew% W.

Gegenüber den entsprechenden gegossenen Legierungen weisen die erfindungsgemäß hergestellten Legierungen im allgemeinen ein groberes Gefüge auf.

5 Durch die beim Auftreffen der Spritzpartikel auf das Substrat stattfindende sehr schnelle Abkühlung wird in vorteilhafter Weise die Härte und die Verschleißfestigkeit erhöht. Typischerweise liegt die Vickershärte der abgeschiedenen Ventilsitzringe oberhalb 650 HV. Besonders bevorzugt weisen 10 die metallischen Ventilsitzringe eine Härte oberhalb 750 HV auf.

15 Für die Verschleißfestigkeit ist neben der chemischen Zusammensetzung insbesondere das Gefüge der Oberflächenschicht von Bedeutung. Dabei spielt auch die offene Porosität eine wichtige Rolle. Die erfindungsgemäß abgeschiedenen Schichten weisen bevorzugt eine offene und/oder geschlossene Porosität unterhalb 5 % auf.

20 Für die geometrische Ausgestaltung der Ventilsitzringe am Zylinderkopf können die bekannten Abmessungen im allgemeinen übernommen werden. Aufgrund der guten Passung und Anbindung der abgeschiedenen Ventilsitzringe kann deren Dicke aber auch deutlich gegenüber den einzeln gefertigten und eingepassten Ringen reduziert sein. Die Dicke der gespritzten Materialschicht liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 2 mm. 25

30 Im Vergleich zu den gängigen gegossenen Ventilsitzringen sind die erfindungsgemäßen gespritzten Ventilsitzringe deutlich leichter, beziehungsweise weniger dick. Hierdurch lassen sich in vorteilhafter Weise Einsparungen bei den relativ teuren Rohstoffen Co und Mo verwirklichen.

35 Ein weiterer Aspekt der Erfindung bezieht sich auf das Herstellungsverfahren der Co- und/oder Co/Mo-Basislegierungen mittels eines thermischen Spritzverfahrens. Erfindungsgemäß wird der Ventilsitzring aus den die Legierungen bildenden

Komponenten über ein Lichtbogendraht-Spritzverfahren direkt auf den Zylinderkopf abgeschieden. Dabei ist vorgesehen, dass sich die Legierung erst während des Spritzprozesses aus den entsprechenden Einzel- oder Mischkomponenten des Ausgangs-
5 drahtes, bzw. der Ausgangsdrähte bildet.

Die einzelnen Komponenten werden dabei durch einen oder mehrere metallische Fülldrähte zugeführt und in bekannter Weise in einem Lichtbogen aufgeschmolzen. Hierbei findet die Durchmischung der einzelnen Komponenten sowie die Ausbildung
10 der bevorzugten Legierungen statt.

Bei den erfindungsgemäß bevorzugten Co- und Co/Mo-Legierungen handelt es sich um hochschmelzende Materialien, die in für
15 thermische Drahtspritzverfahren geeigneter Drahtform kaum verfügbar sind.

Erfindungsgemäß ist daher vorgesehen die Legierungen *in situ*, das heißt während des Spritzprozesses aus mindestens zwei Komponenten zu bilden. Dies geschieht mittels der Fülldraht-
20 technik, wobei jeder der Fülldrähte durch mindestens zwei Komponenten gebildet ist. Erfindungsgemäß wird eine der mindestens zwei Komponenten im wesentlichen durch Co-Metall gebildet. Bevorzugt liegt der Co-Gehalt in dieser Komponente oberhalb 95 Gew%. Besonders.. bevorzugt enthält diese
25 Komponente neben Co auch Fe in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew%.

Diese Co-reiche Komponente bildet in der Regel den Mantel eines mit pulverförmigen Füllstoffen gefüllten Fülldrahtes.
30 Gegebenenfalls kann es aber auch zweckmäßig sein einen Composedraht zu verwenden, der aus einer Co-reichen Matrix und dispersen weiteren Komponenten aufgebaut ist. Im Unterschied zum Fülldraht mit Co-Mantel weist der Composedraht über seinen gesamten Querschnitt verteilt metallisches Co oder Co-Legierung auf. Der überwiegende Teil der weiteren

Legierungskomponenten ist dabei von der Co-Matrix umhüllt oder zumindest teilweise mit ihr in Kontakt.

Die weiteren Komponenten der abzuscheidenden Legierung liegen 5 in der Regel in Pulverform oder dispers im Fülldraht vor. Die weiteren Komponenten können eines und/oder mehrere der weiteren Legierungsbestandteile umfassen. Gegebenenfalls kann es auch zweckmäßig sein geringe Anteile von bis zu ca. 10 % des Co in pulvriger Form in den Fülldraht einzubringen. Dies 10 ist insbesondere für Legierungen mit einem Co-Anteil oberhalb ca. 80 % zweckmäßig, da sich hierdurch die Homogenität der abgeschiedenen Legierung weiter verbessern lässt.

Umfasst eine der pulvrigen Komponenten mehrere der Legierungsbestandteile, so wird bevorzugt zumindest ein Teil der Ni- und Cr-Anteile und/oder der Cr- und C-Anteile zu den entsprechenden Legierungen oder Verbindungen zusammengefasst.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung 20 besteht der Mantel des Fülldrahtes aus einer Co/Fe-Legierung mit einem Fe-Gehalt von 1 bis 3% und einer Seele aus Zusatzwerkstoffpulver.

Der Drahtdurchmesser beträgt je nach Ausführung zwischen 25 1,2mm und 3,6mm. Die verwendeten Pulverpartikel weisen typischerweise Größen im Bereich von 3 bis 100 μm auf.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird mit zwei Drähten, einem Füll- oder Compositedraht und einem 30 Massivdraht gearbeitet, wobei der Massivdraht aus mindestens einer der die Füllung des Fülldrahtes bildenden Komponenten gebildet wird. Bevorzugt ist dieser Massivdraht aus Ni oder Cr, bzw. deren Legierungen aufgebaut.

Eine bevorzugte Methode, die erfindungsgemäßen Fülldrähte aufzubauen, geht von Co-Folien oder Co-Bändern aus. Das Co-Band wird mit den pulvriegen Komponenten und gegebenenfalls einem Massivdraht beaufschlagt, parallel zur Längsachse

5 zusammengerollt, umgekrimmt und zum Fülldraht ausgezogen.

In analoger Weise lassen sich auch Co-Rohre mit den weiteren Komponenten füllen und zu Drähten ausziehen.

Eine weitere Variante sieht vor, die gefüllten Rohre zu

10 Bändern auszuwalzen und diese zu mehr oder weniger abgeflachten Drähten zu zerteilen. Dieses Verfahren führt beispielsweise zu den ausgeführten Compositedrähten.

In einer typischen Ausführungsform wird das

15 Lichtbogendrahtspritzen mit zwei Drähten durchgeführt. Bevorzugt werden dabei zwei gleichartige Drähte verwendet, die besonders bevorzugt gleiche Durchmesser und gleiche Zusammensetzung besitzen.

20 Je nach Verfügbarkeit der metallischen Rohstoffe und Zielzusammensetzung der Legierung des Ventilsitzringes, kann es aber auch von Vorteil sein unterschiedlich aufgebaute Drähte zu verwenden. Dies gilt insbesondere für den Fall eines hohen Cr- und/oder Ni-Gehaltes der Zielzusammensetzung,

25 wo es möglich ist neben einem Co-reichen Fülldraht auch einen Cr- und/oder Ni-reichen Draht zu verwenden. Der Draht kann dabei als Massivdraht oder ebenfalls als Füll- oder Compositedraht aufgebaut sein.

30 Um die Bildung von Oxiden oder anderen Verunreinigungen während der Abscheidung möglichst weitgehend zu verhindern, wird als Prozessgas des Lichtbogendrahtspritzens bevorzugt ein Schutzgas verwendet. Besonders bevorzugt wird hierbei N₂ oder Ar verwendet.

Es hat sich gezeigt, dass die über das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren aufgebrachten Ventilsitzringe, bzw. Beschichtungen aus Co- und/oder Co/Mo-Basislegierungen auf nicht vorbehandelten Zylinderköpfen gute Hafteigenschaften 5 besitzen. Insbesondere um definierte Oberflächenbedingungen einzustellen oder die Haftung der abgeschiedenen Ventilsitzringe weiter zu verbessern, ist es von Vorteil auf dem metallischen Untergrund der Zylinderköpfe eine Aufrauhung der Oberfläche vorzunehmen. Dies erfolgt üblicherweise durch 10 Strahltechniken, beispielsweise durch Sandstrahlen. Hierzu sind metallische, oxidische und insbesondere Strahlmittel auf der Basis von SiC-Pulvern gut geeignet.

15 Durch die Legierungszusammensetzung und das feine Gefüge sind Ventilsitzringe bzw. Schichten möglich, die selbst bei geringen Schichtdicken schon der geforderten thermischen und mechanischen Belastung standhalten. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt jedoch in der Herstellbarkeit von sehr dicken Schichten, bis hin zu quasi 20 frei tragenden Bauteilen. Dabei sind vergleichsweise hohe Auftragsarten möglich. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher beispielsweise auch dafür, Nuten, Aussparungen oder Bohrungen im Untergrund zu füllen oder unebene Oberflächen zu egalisieren.

25

Fig. 1 Schliffbild eines thermisch abgeschiedenen Ventilsitzringes

30 Die prozentualen Angaben aller angegebenen Zusammensetzungen sind gleichwohl nicht auf die exakten Zahlenwerte beschränkt anzusehen, sondern umfassen auch geringe Abweichungen.

Beispiel:

35 Zur Herstellung eines Ventilsitzringes wurden zwei gleiche Fülldrähte verwendet. Der Mantel des Fülldrahtes bestand aus

einer Co/Fe-Legierung mit einem Fe-Gehalt von 3% und einer Seele aus Metallpulver. Das Metallpulver enthielt dabei 80 Gew% Mo, Si, sowie weitere Pulverpartikel.

5 Die Partikelgröße der verwendeten Pulverpartikel lag im Bereich von ca. 3 bis 100 μm .

Der Drahtdurchmesser beider Drähte betrug 3,6 mm.

10 Die Drähte wurden einer konventionellen Drahtspritzanlage zugeführt, und im Lichtbogen unter Stickstoff aufgeschmolzen.

Die Abscheidung erfolgte auf einen mittels Sandstrahlen mit Al_2O_3 aufgerauhten Stahluntergrund.

15 Das Schliffbild eines Ausschnitts des hierdurch abgeschiedenen Ventilsitzringes ist in Fig. 1 zu sehen.

20

DaimlerChrysler AG

Zimmermann-Chopin

29.07.2003

Patentansprüche

1. Zylinderkopf für Brennkraftmaschinen mit metallischem Ventilsitzring

5 durch gekennzeichnet,
dass der Ventilsitzring durch eine thermisch gespritzte
homogene Schicht aus einer Co- oder Co/Mo-Basislegierung
gebildet ist, wobei die Summe aus Co- und Mo-Gehalt bei
über 50 Gew% und der Fe-Gehalt unterhalb 5 Gew% liegt.

10 2. Zylinderkopf nach Anspruch 1,

durch gekennzeichnet,
dass die Co/Mo-Basislegierung ein Cr-Gehalt von 5 bis 30
Gew% aufweist

15 3. Zylinderkopf nach Anspruch 1,

gekennzeichnet,
durch die nominale chemische Zusammensetzung in Gew%,
Mo 25 bis 35 %, Si 1 bis 4%, Fe < 3 %, Cr 5 bis 20 %, C
0,05 bis 1 %, Rest Co und Spurenbestandteile unterhalb
1%.

20 4. Zylinderkopf nach Anspruch 1,

durch gekennzeichnet,
dass der Anteil an freiem nicht in der Co/Mo-
Basislegierung gebundenem Mo und/oder Co unterhalb 10
Vol% liegt.

25 5. Zylinderkopf nach Anspruch 1,

durch gekennzeichnet,
dass die Porosität der gespritzten Schicht unterhalb 5 %
liegt.

6. Zylinderkopf nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vickershärte der gespritzten Schicht oberhalb
650 HV liegt.

5

7. Zylinderkopf nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der gespritzten Schicht im Bereich von 0,5
bis 2mm liegt.

10

8. Zylinderkopf nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Gehalt an Metalloxiden oder Metallnitriden in
der gespritzten Schicht unterhalb 2 Gew% liegt.

15

9. Verfahren zur Herstellung eines thermisch gespritzten
Ventilsitzringes,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Ventilsitzring mittels eines
Lichtbogendrahtspritzverfahrens mit mindestens zwei
Fülldrähten und/oder Compositedrähten als homogene
Schicht einer Co/Mo-Basislegierung auf den Grundwerkstoff
abgeschieden wird, wobei der wesentliche Anteil des Co in
der abgeschiedenen Schicht durch den Mantel des
Fülldrahtes und/oder die Matrix des Compositedrahtes
zugeführt wird.

25

10. Verfahren zur Herstellung eines thermisch gespritzten
Ventilsitzringes,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Ventilsitzring mittels eines
Lichtbogendrahtspritzverfahrens aus einem Co-reichen
Fülldraht und einem Cr- und/oder Ni-reichen Füll- oder
Massivdraht als homogene Schicht einer Co/Mo-
Basislegierung auf den Grundwerkstoff abgeschieden wird,

30

35

wobei der wesentliche Anteil des Co in der abgeschiedenen Schicht durch den Mantel des Fülldrahtes zugeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,

5 durch gekennzeichnet, dass der Mantel oder die Matrix des Co-reichen Fülldrahts oder Compositedrahtes einen Co-Gehalt oberhalb 90 Gew% und einen Fe-Gehalt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew% aufweist.

10

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,

15 durch gekennzeichnet, dass der Kern des Co-reichen Fülldrahts im wesentlichen durch die Komponenten Mo, Cr, Ni und/oder Si gebildet ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,

20 durch gekennzeichnet, dass die Fülldrähte aus einem Co-Band oder einem Co-Rohr und den weiteren metallischen Bestandteilen in Pulverform gefertigt sind.

25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13,

durch gekennzeichnet, dass das Material der Fülldrähte, Compositedrähte oder Massivdrähte während des Lichtbogendrahtspritzens zu über 95 % in die Schmelzphase überführt wird.

30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15,

durch gekennzeichnet, dass als Trägergas des Lichtbogendrahtspritzens N₂ oder Ar verwendet wird.

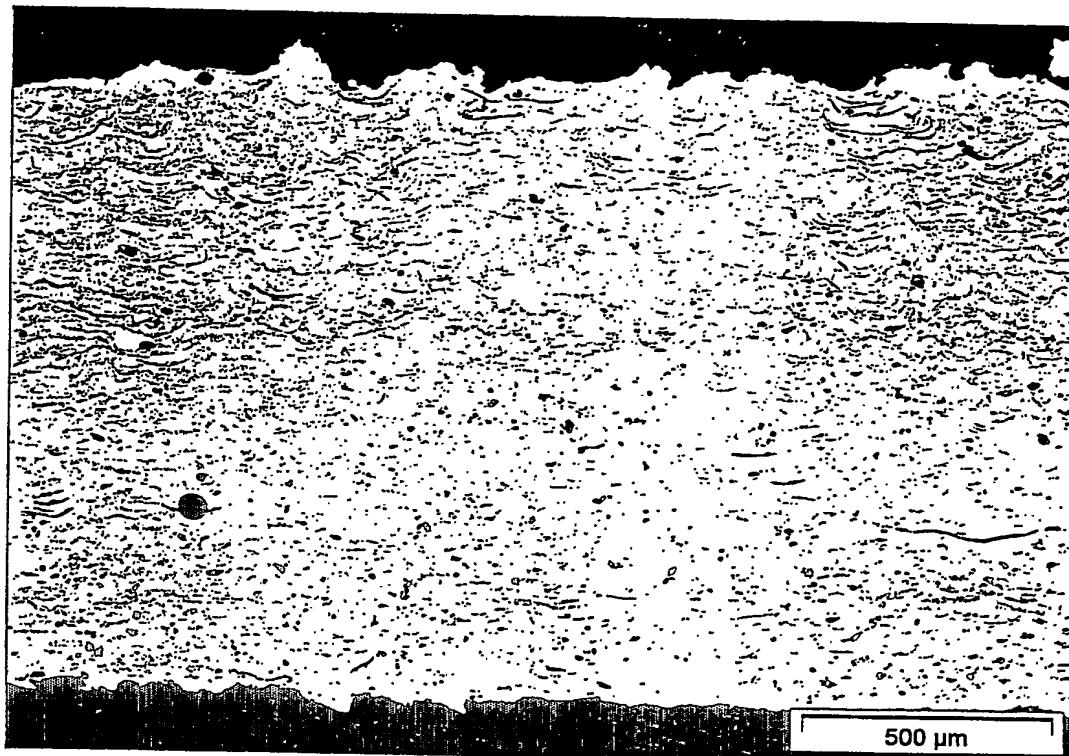


Fig. 1

DaimlerChrysler AG

Zimmermann-Chopin

29.07.2003

Zusammenfassung

Zylinderkopf für Brennkraftmaschinen mit metallischem Ventilsitzring der durch eine thermisch gespritzte homogene Schicht aus einer Co- oder Co/Mo-Basislegierung gebildet ist,

5 wobei in der Legierung die Summe aus Co- und Mo-Gehalt bei über 50 Gew% und der Fe-Gehalt unterhalb 5 Gew% liegt, sowie ein Verfahren zum thermischen Spritzen des Ventilsitzringes mittels Lichtbogendrahtspritzverfahrens (LDS) mit mindestens zwei Fülldrähten und/oder Compositedrähten, wobei der wesentliche Anteil des Co in der abgeschiedenen Schicht durch den Mantel des Fülldrahtes und/oder die Matrix des Compositedrahtes zugeführt wird.

10